

INPI

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REC'D 24 OCT 2000

WIPO

PCT

## BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

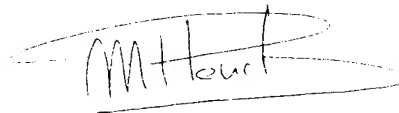
Fait à Paris, le

29 AOUT 2000

Le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
certifie la copie conforme du document

PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SÈGE

15, rue de la Harpe  
75004 PARIS  
Tél. : 01 42 30 10 00  
Fax : 01 42 30 10 01

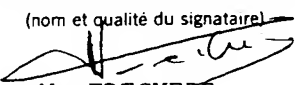
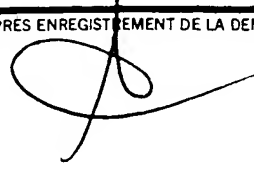


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Telephone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>Reserve à l'INPI</p> <p>DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>30.09.99</b></p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>9912248</b></p> <p>DEPARTEMENT DE DÉPÔT <b>75</b></p> <p>DATE DE DÉPÔT <b>30 SEP. 1999</b></p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09</p>	
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p><b>Alliage à base de Zirconium et procédé de fabrication de composant pour assemblage de combustible nucléaire en un tel alliage</b></p>		<p>n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone</p> <p>JFO/EV/BFF990233 01 44 63 41 11</p>	
<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN</p> <p>Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p>1° / FRAMATOME</p> <p>2° / COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES</p> <p>3° / CEZUS</p> <p>Nationalité (s) <b>Françaises</b></p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p>1° / Tour Framatome - 1, place de la Coupole - 92400 COURBEVOIE</p> <p>2° / 2, rue Paul Dautier - 78141 VELIZY-VILLACOUBLAY</p> <p>3° / Tour Manhattan - 6, place de l'Iris - 92400 COURBEVOIE</p>		<p>code APE-NAF</p> <p>Forme juridique</p> <p>Société anonyme</p> <p>Société anonyme</p> <p>Société anonyme</p> <p>Pays</p> <p>FRANCE</p> <p>FRANCE</p> <p>FRANCE</p>	
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>			
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>			
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <p>pays d'origine                      numéro                      date de dépôt                      nature de la demande</p>			
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°                      date                      n°                      date</p>			
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p> <b>M. FRECHÈDE</b> <b>92-1093</b></p> <p style="text-align: center;"><b>CABINET PLASSERAUD</b></p>		<p>SIGNATURE DU PREPOSE A LA RECEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI</p> <p></p>	

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

Le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'un des inventeurs

DÉPARTEMENT DES BREVETS

255, rue de Saint-Petersbourg

75831 Paris Cedex 03

Tél. 01 53 04 53 04 - Télécopie 01 42 93 59 30

NUMÉRO D'INVENTION NATIONAL

9512248

TITRE DE L'INVENTION :

Alliage à base de Zirconium et procédé de fabrication de composant pour assemblage de combustible nucléaire en un tel alliage

Les Demanderesses : 1° / FRAMATOME  
2° / COMPAGNIE GÉNÉRALE DES MATIÈRES NUCLEAIRES  
3° / CEZUS

Ayant pour Mandataire :

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Cabinet PLASSERAUD  
84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1° / CHARQUET Daniel  
c/o CEZUS  
Centre de Recherche d'Ugine  
73400 UGINE CEDEX  
France


2° / MARDON Jean-Paul  
27A, rue André Lassagne  
69300 CALUIRE  
France

3° / SENEVAT Jean  
11, avenue Bertie  
44250 SAINT-BREVIN-LES-PINS  
France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 30 septembre 1999



M. FRECHEDE  
92-1093

CABINET PLASSERAUD

ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE  
COMPOSANT POUR ASSEMBLAGE  
DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN UN TEL ALLIAGE

5        La présente invention concerne les alliages à base de  
zirconium destinés à constituer des composants pour  
assemblage de combustible nucléaire utilisables dans les  
réacteurs nucléaires à eau légère tels que les gaines de  
crayon de combustible nucléaire ou les tubes guides  
10 d'assemblage, ou même des produits plats tels que des  
plaquettes de grille.

Elle trouve une application particulièrement  
importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la  
fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combus-  
15 tible destinés à ceux des réacteurs à eau sous pression  
dans lesquels les risques de corrosion sont particu-  
lièrement élevés, ainsi que dans celui des feuillets  
utilisés pour les composants de structure des assemblages  
de combustible de tels réacteurs. Elle propose également un  
20 procédé de fabrication de tels composants.

La demande de brevet PCT FR99/00737 propose un alliage  
à base de zirconium contenant également, en poids, en  
dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de  
fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe  
25 constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8  
à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000  
ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm  
de soufre et moins de 50 ppm de silicium, le rapport entre  
la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en  
30 vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

L'invention est fondée sur des constatations faites par  
les inventeurs au cours d'une étude systématique des phases  
intermétalliques et des formes cristallographiques de ces  
phases qui apparaissent lorsque l'on fait varier les  
35 teneurs relatives en fer et en niobium alors que les

teneurs en étain, soufre et oxygène sont décrites dans la demande mentionnée plus haut. Elle est également fondée sur la constatation, faite expérimentalement, que la nature et la forme cristallographique des phases intermétalliques contenant du zirconium, du fer et du niobium, ont une influence importante sur la résistance à la corrosion dans divers environnements.

En particulier il a été constaté que la présence de composés  $Zr (Nb, Fe)_2$  à structure cristalline à maille hexagonale et de la phase  $\beta Nb$  améliore notablement la corrosion dans le milieu aqueux qui existe dans la plupart des réacteurs à eau sous pression.

La présente invention vise notamment à fournir un alliage permettant d'arriver à des composants dont la composition peut être adaptée de façon optimale aux conditions d'utilisation prévues et dont la composition n'est pas de nature à gêner de façon excessive les étapes de fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer ayant 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport R entre la teneur en niobium, moins 0,5 %, et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant supérieur à 2,5.

Le choix du rapport R résulte de la constatation que la phase à maille hexagonale n'apparaît que lorsque la relation entre la teneur en Fe (plus en Cr et V s'ils sont présents) et la teneur en Nb est telle que R dépasse un seuil qui dépend légèrement des teneurs en autres éléments et de la température, mais reste toujours supérieur à 2,5.

La teneur en oxygène est avantageusement contrôlée de

façon à être comprise entre 1000 et 1600 ppm .

L'invention propose également un procédé de fabrication d'un tube suivant lequel :

5       - on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 p d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport  
10       entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5 ;

      - on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

15       - on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;

      - on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

20       - on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

      Le traitement thermique final laisse le tube à l'état recristallisé, favorable à la résistance au fluage, sans  
25       modification de la nature des phases.

      Avec le procédé décrit ci-dessus coexistent les précipités de phase  $\beta\text{Nb}$  et le composé intermétallique de maille hexagonale de type  $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_2$ .

30       L'alliage peut également être utilisé pour constituer des éléments plats. Ils seront également utilisés à l'état recristallisé et peuvent être fabriqués par la séquence suivante : on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des

impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 p d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5,

on lamine à froid, en au moins trois passes, l'ébauche avec des traitements thermiques intermédiaires et un traitement thermique final,

l'un de ces traitements thermiques intermédiaires ou un traitement thermique préalable avant la première passe de laminage à froid étant effectué pendant une durée longue d'au moins 2 heures à une température inférieure à 600°C, et

tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long, et particulièrement le traitement final de recristallisation, étant effectués à une température inférieure à 620°C.

L'invention propose également l'application de l'alliage ci-dessus à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant une teneur de lithium inférieure à 3,5 ppm.

L'existence des composés intermétalliques due à la présence de fer en quantité suffisante, particulièrement celle de  $Zr(Nb, Fe)_2$ , diminue la quantité des précipités de niobium en phase  $\beta$ , mais aussi la teneur en niobium de la solution solide et donne une bonne résistance à la corrosion uniforme à une température de 400°C, représentative de celle qui règne dans des réacteurs. Pour un rapport Fe/Nb inférieur à 0,25, la phase  $\beta Nb$  reste peu présente.

La présence de chrome et/ou de vanadium en remplacement très partiel du fer et/ou du niobium dans les précipités inter-métalliques de type  $Zr(Nb, Fe, Cr, V)_2$  n'a pas



d'influence marquée sur la corrosion à 400°C. La tenue améliorée à la corrosion à 400°C reste acquise surtout si la somme Fe+Cr est d'au moins 0,03 %.

5 En résumé, un alliage du genre ci-dessus, utilisé à l'état recristallisé pour augmenter sa tenue au fluage biaxé des tubes et à l'aptitude à l'emboutissage des tôles présente des caractéristiques ajustables par réglage du rapport fer/niobium, mais toujours favorables ; il a en particulier une résistance élevée à la corrosion en milieu aqueux à haute température, d'autant plus élevée que l'on adopte une teneur en fer élevée, autorisée par une teneur en Nb élevée.

10 Il a de plus une résistance élevée au fluage grâce à la présence d'étain qui reste à une très faible teneur et, grâce au dopage par l'oxygène à une teneur inférieure à 2000 ppm, qui n'a alors pas d'effet néfaste sur la résistance à la corrosion.

15 Dans les réacteurs actuels, les plages ci-après sont particulièrement intéressantes comme alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables : 1 à 1,8 % en poids de niobium, 0,1 à 0,3 % en poids de fer, 0,15 à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 % en poids de chrome et/ou de vanadium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone et 5 à 35 ppm de soufre.

25 Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, de modes particuliers de réalisation, donnés à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

30 - la figure 1 est un diagramme ternaire montrant les composés intermétalliques et microstructures qui apparaissent pour divers domaines de composition, pour une teneur de 0,2 % en étain, à une température comprise entre

560°C et 620°C;

- la figure 2 montre à grande échelle une fraction du diagramme ;

5 Les teneurs en C, Si, O<sub>2</sub> étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut. La teneur en étain était de 0,2 % et la teneur en soufre de 10 ppm.

10 Les échantillons ont été fabriqués par des opérations thermo-métallurgiques à une température ne dépassant pas 620°C, tout traitement dépassant cette valeur au-delà du filage réduisant la résistance à la corrosion à chaud.

15 Le diagramme ternaire de la figure 1 fait apparaître, pour des rapports Fe/Nb inférieurs à 0,3 environ, l'existence d'une zone dans laquelle coexistent la phase  $\alpha$ Zr (à l'exclusion de la phase  $\beta$ Zr qui est très défavorable du point de vue de la résistance à la corrosion), les précipités de phase  $\beta$ Nb et la phase intermétallique  $Zr(Nb,Fe)_2$  qui a une structure hexagonale.

20 Les composés, correspondant à un rapport (Nb-0,5 %)/Fe+Cr+V supérieur à un seuil toujours supérieur à 2,5, seront utilisés lorsque le phénomène à combattre en prépondérance est la corrosion uniforme dans l'eau à haute température ayant une teneur en lithium faible.

25 Pour un rapport Fe/Nb élevé, et cela jusqu'à une teneur en niobium de l'ordre de 50 %, supérieure de plus d'un ordre de grandeur aux teneurs utilisées, apparaît également le composé  $(Zr,Nb)_4Fe_2$ , qui est cubique à faces centrées.

30 Lorsque les conditions d'utilisation rendent souhaitable d'avoir des composés intermétalliques qui sont uniquement ou de façon prépondérante à structure hexagonale, on constate que le résultat est atteint en adoptant un rapport Fe/Nb inférieur à 0,3, en respectant également la relation  $(Nb-0,5 \%) / Fe+Cr+V > 2,5$ .

Une étude précise du diagramme pour les teneurs faibles

en Fe et Nb montre que la teneur de Nb en solution solide évolue avec la teneur en Fe, à Nb constant.

Dès que la teneur en Fe dépasse 60 - 70 ppm pour l'alliage selon la présente invention, on voit apparaître la forme  $Zr(Nb,Fe)_2$  hexagonale, qui se substitue à la phase  $\beta Nb$  pour un rapport en poids Nb/Fe sensiblement égal à 2,3.

Apparaît ensuite le composé  $(Zr,Nb)_4Fe_2$  cubique à faces centrées, correspondant au rapport Nb/Fe sensiblement égal à 0,6.

Cette phase cubique  $(Zr,Nb)_4Fe_2$  commence à apparaître pour :

1 % Nb entre 0,29 et 0,44 % Fe

1,5 % Nb entre 0,49 et 0,66 % Fe

2 % Nb au-delà de 0,78 % Fe

Le diagramme montre qu'en augmentant simultanément la teneur en Nb et en Fe, on obtient une densité d'intermétalliques plus élevée, ce qui est favorable à la corrosion en milieu aqueux.

Le tableau suivant montre l'influence des teneurs croissantes en fer, qui ne dégradent pas la corrosion uniforme pour un alliage de 1 % en niobium, les autres éléments ayant des teneurs telles que décrites plus haut.

Fe % en poids	Gain en Poids en $mg/dm^2$ 415°C vapeur, 311 jours, 105 bars
0,03	490
0,15	456
0,29	455

## REVENDICATIONS

- 5 1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer ,0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et  
10 moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant supérieur à 2,5.
- 15 2. Alliage suivant la revendication 1, à 1000-1600 ppm d'oxygène.
3. Alliage selon la revendication 1, comprenant : 1 à 1,8 % en poids de niobium, 0,1 à 0,3 % en poids de fer, 0,15 à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 %  
20 en poids de chrome et/ou de vanadium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone et entre 5 à 35 ppm de soufre.
4. Tube de gainage en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
- 25 5. Produit plat en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
6. Application de l'alliage suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3 à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous  
30 pression contenant initialement moins de 3,5 ppm de lithium.
7. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube  
35 guide pour assemblage de combustible nucléaire,

caractérisé en ce que :

5 on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5 ;

10 on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

15 on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;

20 on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

FIG.1.

